

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116201

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl. C01B 3/00  
 B22F 1/00  
 B22F 9/04  
 C22C 1/00  
 F17C 11/00  
 H01M 4/24  
 H01M 4/26  
 H01M 4/62

(21)Application number : 09-288529 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

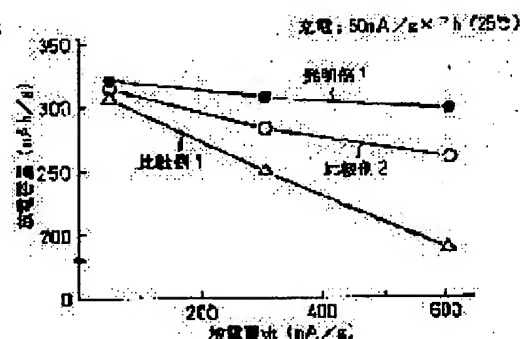
(22)Date of filing : 21.10.1997 (72)Inventor : MORI TOSHIHIRO

## (54) HYDROGEN STORAGE DEVICE AND HYDROGEN OCCLUSION ALLOY ELECTRODE AND THEIR PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage device shortened in the filling time of hydrogen as a storage device and excellent in high efficiency discharge property as a hydrogen electrode by particularly mixing a flake like hydrogen occlusion alloy with a flake like metallic powder, regarding the hydrogen storage device and its producing method, and the hydrogen occlusion alloy electrode and its producing method.

SOLUTION: The hydrogen storage device which absorbs and discharges hydrogen is formed by uniformly mixing the flake like hydrogen occlusion alloy powder with the flake like other metallic powder. Other metallic powder is composed of a metal having higher thermal conductivity than that of the hydrogen occlusion alloy. As the surface condition of the powder of hydrogen occlusion alloy and the other metal, both surface evenness rate is  $\leq 4$  and the ratio of the average diameter of other metallic powder to that of hydrogen occlusion alloy powder is  $\leq 0.6$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B	3/00	C 0 1 B	3/00 A
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F	1/00 R
	9/04		9/04 C
C 2 2 C	1/00	C 2 2 C	1/00 N
F 1 7 C	11/00	F 1 7 C	11/00 C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-288529

(22) 出願日 平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 毛利 敏洋

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

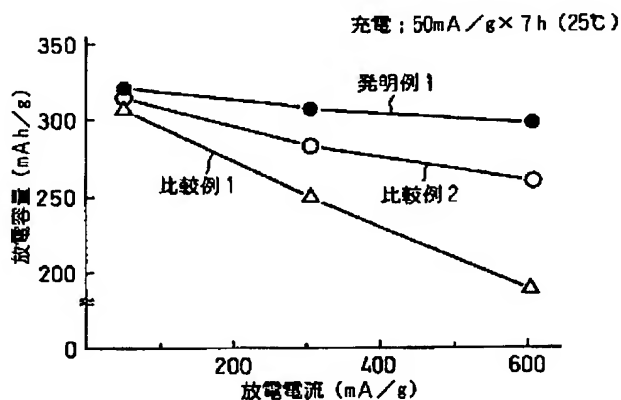
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法に関し、特にフレーク状の水素吸蔵合金にフレーク状の金属粉末を混合することによって、貯蔵装置としての水素の充填時間の短縮および水素電極としての高率放電特性に優れた水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 水素を吸放出するための水素貯蔵装置であって、フレーク状の水素吸蔵合金粉末と、フレーク状の他の金属粉末とが均一に混合されてなることを特徴とし、また前記他の金属粉末が水素吸蔵合金より熱伝導性の高い金属からなることを特徴とし、前記水素吸蔵合金と他の金属粉末の表面性状として、ともに凹凸度合いが4以下であって、かつ他の金属粉末と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6以下であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を吸放出するための水素貯蔵装置であって、フレーク状の水素吸蔵合金粉末と、フレーク状の他の金属粉末とが均一に混合されてなることを特徴とする水素貯蔵装置。

【請求項2】 前記他の金属粉末が水素吸蔵合金より熱伝導性の高い金属からなることを特徴とする請求項1記載の水素貯蔵装置。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金と他の金属粉末の表面性状として、ともに凹凸度合いが4以下であって、かつ他の金属粉末と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6以下であることを特徴とする請求項1または2記載の水素貯蔵装置。

【請求項4】 水素電極の材料であって、フレーク状の水素吸蔵合金粉末と、フレーク状の他の金属粉末とが均一に混合されてなることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項5】 前記他の金属粉末が水素吸蔵合金より電気伝導性の高い金属からなることを特徴とする請求項4記載の水素吸蔵合金電極。

【請求項6】 前記水素吸蔵合金と他の金属粉末の表面性状として、ともに凹凸度合いが4以下であって、かつ他の金属粉末と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6以下であることを特徴とする請求項4または5記載の水素吸蔵合金電極。

【請求項7】 水素を吸放出するための水素貯蔵装置の製造方法であって、BCC相（体心立方）を主相とし、少量の金属間化合物相が均一に分布したBCC水素吸蔵合金を、摩砕効果を付与する粉砕機で擬球形粒子からなる合金粉末とする工程と、さらに機械的圧力を加えてフレーク状とする工程と、該合金粉末とフレーク状の他の金属粉末とを混合する工程とを有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の水素貯蔵装置の製造方法。

【請求項8】 水素電極の製造方法であって、BCC相（体心立方）を主相とし、少量の金属間化合物相が均一に分布したBCC水素吸蔵合金を、摩砕効果を付与する粉砕機で擬球形粒子からなる合金粉末とする工程と、さらに機械的圧力を加えてフレーク状とする工程と、該合金粉末とフレーク状の他の金属粉末とを混合する工程とを有することを特徴とする請求項4から6のいずれかに記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法に関し、特にフレーク状の水素吸蔵合金にフレーク状の金属粉末を混合することによって、貯蔵装置としての水素の充填時間の短縮および水素電極としての高率放電特性に優れた水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製

造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等かあるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V、Nb、TaやTi-V合金などの体心立方構造（以下BCC構造と呼称する）の金属は、すでに実用化されているLaNi<sub>5</sub>などのAB<sub>5</sub>型合金やTiMn<sub>2</sub>などのAB<sub>2</sub>型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。このように、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量がH/M=2.0（原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%）と極めて大きいためである。

【0003】一方、例えばニッケル-水素電池において、負極としての水素吸蔵合金では、実用時に繰り返し行われる充放電サイクルによって、大きなヒステリシスが発生しないように合金自体の耐久性を向上し、かつ初期放電特性の改善が重要となる。この分野の公知技術として、例えば特開平4-262367号および特開昭60-172166号公報には、フレーク状のニッケルと、水素吸蔵合金粉末を混合して成形した水素吸蔵合金電極が開示されている。この時、ニッケルをフレーク状とすることで、水素吸蔵合金の電気伝導性が改善されることが記載されている。これらの公知技術では、電導性を向上させるには、隙間をできるだけ小さくし、また接触面積を大きくすることが重要であることの開示に止まっている。

【0004】また、水素貯蔵装置（タンク）としては、例えば特開平9-49002号公報に、熱伝導性の低いチタン系水素吸蔵合金粉末に、熱伝導性のよい銅粉末を混合充填し、熱伝導性を改良して水素吸放出速度を改善することが記載されている。この場合でも、より熱伝導性を上げるには、隙間をなくし、接触面積を大きくすることが必要とされている。粉末の形状については、従来急冷方法の1つとして、フレーク状粉末が得られるロール急冷法の提案はあるとはいえ、粉末形状とこのような電極としての特性との関係について言及したものはない。そこで、水素吸蔵合金においては、水素吸蔵装置としての熱伝導性および電極としての電気伝導性のさらなる改善が望まれ、そのための粉末の形状との関係から、製造コストおよび電極の耐久性を含め特性に優れた水素吸蔵合金粉末およびこの製造方法の技術開発が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水素吸蔵合金の形状を検討し、その充填率を向上し接触面積を拡大して熱・電気の良い伝導体とすることを可能とする水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製

造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、従来の通常粉とフレーク粉の混合より前記空隙を低減する方法を検討し、無秩序充填に際して比表面積を増大できる形状とした粉末によって水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0006】さらに、本発明の別の目的は、水素吸蔵合金の粉末の簡便にして大量製造に適した製造方法を検討し、フレーク粉（片状粒、鱗片粒）として、かつ粉末内部に加工による歪みを残留させた粉末による水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、水素を吸放出するための水素貯蔵装置であって、フレーク状の水素吸蔵合金粉末と、フレーク状の他の金属粉末とが均一に混合されてなることを特徴とする水素貯蔵装置によって達成される。また、上記の目的は、前記他の金属粉末が水素吸蔵合金より熱伝導性の高い金属からなることを特徴とする前記水素貯蔵装置によっても達成される。さらに、上記の目的は、前記水素吸蔵合金と他の金属粉末の表面性状として、ともに凹凸度合いが4以下であって、かつ他の金属粉末と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6以下であることを特徴とする前記水素貯蔵装置によっても達成される。

【0008】また、上記の目的は、水素電極の材料であって、フレーク状の水素吸蔵合金粉末と、フレーク状の他の金属粉末とが均一に混合されてなることを特徴とする水素吸蔵合金電極によっても達成される。さらに、上記の目的は、前記他の金属粉末が水素吸蔵合金より電気伝導性の高い金属からなることを特徴とする前記水素吸蔵合金電極によっても達成される。また、上記の目的は、前記水素吸蔵合金と他の金属粉末の表面性状として、ともに凹凸度合いが4以下であって、かつ他の金属粉末と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6以下であることを特徴とする前記水素貯蔵装置によっても達成される。

【0009】さらに、上記の目的は、水素を吸放出するための水素貯蔵装置の製造方法であって、BCC相（体心立方）を主相とし、少量の金属間化合物相が均一に分布したBCC水素吸蔵合金を、摩砕効果を付与する粉砕機で擬球形粒子からなる合金粉末とする工程と、さらに機械的圧力を加えてフレーク状とする工程と、前記合金粉末とフレーク状の他の金属粉末とを混合する工程とを有することを特徴とする前記水素貯蔵装置の製造方法によっても達成される。また、上記の目的は、水素電極の製造方法であって、BCC相（体心立方）を主相とし、少量の金属間化合物相が均一に分布したBCC水素吸蔵合金を、摩砕効果を付与する粉砕機で擬球形粒子からなる合金粉末とする工程と、さらに機械的圧力を加えてフ

レーク状とする工程と、前記合金粉末とフレーク状の他の金属粉末とを混合する工程とを有することを特徴とする前記水素吸蔵合金電極の製造方法によっても達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、フレーク粉同士を混合してあるので、隙間が小さく、また接触面積も大きいので、特性が向上する。また、その際、凹凸度合を特定の範囲に規定することで、フレーク粉同士の隙間があまり生じない。また、BCCの水素吸蔵合金を用いる場合、合金塊からフレーク状にしようとする、延性が高いため粉砕が困難である。そこで、多少金属間化合物を分散させ、それを一旦摩砕により擬似的な球形の粒子にし、その後圧延等によりフレーク状とすることで、延性の高いBCC水素吸蔵合金でもフレーク状とすることができる。さらに、本発明の請求項7または8に係る水素吸蔵合金を用いると、粉末内部の歪みにより初期活性が向上する。また、必要に応じて圧粉体または焼結体として用いることができる。

【0011】本発明の水素吸蔵合金とは、BCC相（体心立方）を主相とし、少量の金属間化合物相が均一に分布したBCC水素吸蔵合金であればよく、例えばTi-V系、Ti-V-Mn系、Ti-V-Mn-Cr系、Ti-Cr-V系並びにTi-Cr-V系を基本として他の金属元素を含有した合金を挙げることができる。熱伝導性に優れた他の金属としては、例えばCu、Al等を主たる成分とするものであり、電気伝導性の優れた金属としては、例えばNi、Cu等を挙げることができる。

【0012】本発明によれば、フレーク粉同士の接触となり、接触面積が拡大して熱・電気の伝導性が向上する。さらに、水素貯蔵容器としては熱伝導性の向上により、外部との熱交換特性が改善され水素充填時間が短縮することになる。また、水素吸蔵合金電極としては、電気伝導性の向上し電池内部抵抗の減少により高率放電特性改善が可能となる。これは、主として通常粉とフレーク粉の混合時に比べ空隙が低減して単位体積あたりの充填率が向上するためである。さらに、クレーム5の方法で製造したフレーク状水素吸蔵合金を用いる場合、粉末内部に圧延時の歪みが蓄積されているため、初期活性化特性が向上する。また、凹凸度合いとは、画像解析によりフレーク粉を上方から2次元的に観察した値として下記のように定義される。

【0013】（凹凸度合い）＝（凹凸を有する形状の周長の二乗）／（凹凸を有する形状の面積・ $4\pi$ ）

また、金型成形を行う場合においては、フレーク粉の向きを揃える目的で振動充填を行うことが好ましい。このように定義される前記凹凸度合いが4を超えるようなフレーク粉の場合、混粉時にフレーク粉同士が絡み合って凝集し、均一に混合できないばかりでなく、容器や金型などへの充填性が低下する。また、フレーク状金属粉末

と水素吸蔵合金粉末の平均直径の比が0.6を超えるとフレーク粉同士の隙間が増加して混合粉の高密度や圧粉体密度が低下し、十分な効果が得られない。同様の理由で、フレーク状金属粉末の混合率は10～50wt% (10～30vf%) が適当である。

【0014】なお、平均直径とは、同一面積の円の直径に換算したもので、水素吸蔵合金とその他の金属についてこの直径を求めたものである。また、フレーク粉の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば回転ディスクへの不活性ガスアトマイズ法、ロール急冷法により製造したリボンまたはフレークの粉碎する方法、または不活性ガスアトマイズ法によって製造した球状粉または摩砕効果の高い粉碎機によって、製造した擬球形粉末の圧延（スタンピング）法等がある。この内、擬球形粉末の圧延について金属間化合物は脆く、通常では圧延でき

ないが、完全なBCC固溶体では延性が高く粉碎が困難であるため本発明第7発明の方法を用いて初めて、「粉碎+圧延」工程として成立する。さらに、必要によって介在物の量や分布形状は組成および熱処理条件によって制御してもよい。以下に、本発明について実施例によってさらに詳述する。

#### 【0015】

【実施例】本発明の実施例として、表1および表2に示されるように、水素吸蔵合金として $MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ および $Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ について、バインダとして記載してある他の金属粉末としてNiおよびCuのフレーク状および粒状を使用して水素吸蔵装置および電極としての特性を試験した。

#### 【0016】

【表1】

区分	混合材料	組 成	粉 末 形 状		
			種 類	凹凸度	平均直径 比 B/A
発明例 1	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Ni	フレーク状	1.2	0.4
			フレーク状	1.2	
発明例 2	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Ni	フレーク状	3	0.3
			フレーク状	4	
発明例 3	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Ni	フレーク状	1.2	0.4
			フレーク状	1.2	
発明例 4	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Cu	フレーク状	1.2	0.4
			フレーク状	1.1	
発明例 5	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ Cu	フレーク状	1.2	0.2
			フレーク状	1.2	
発明例 6	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ Al	フレーク状	1.2	0.2
			フレーク状	1.1	
比較例 1	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ なし	粒状	1.4	—
比較例 2	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Ni	粒状	1.4	0.4
			フレーク状	1.2	
比較例 3	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ Ni	フレーク状	9	0.3
			フレーク状	5	
比較例 4	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ Cu	フレーク状	1.2	0.8
			フレーク状	1.2	
比較例 5	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ なし	粒状	1.4	—
			粒状	1.4	
比較例 6	A:水素吸蔵合金 B:バインダー	$Ti_{25}Cr_{35}V_{40}$ Cu	粒状	1.4	0.4
			フレーク状	1.2	

#### 【0017】

【表2】

(表1の続き)

区分	バインダー 混合率 (wt%)	混合時 凝集発生	圧粉体空隙率 (%)	95% 充填時間 (min)	600mA/g 放電 容量 (mAh/g)
発明例 1	20	なし	9	—	304
発明例 2	20	なし	12	—	300
発明例 3	10	なし	14	—	298
発明例 4	20	なし	9	—	310
発明例 5	20	なし	12	6	—
発明例 6	20	なし	12	9	—
比較例 1	0	—	11	—	194
比較例 2	20	なし	26	—	267
比較例 3	20	凝集発生	25	—	225
比較例 4	20	なし	29	14	—
比較例 5	20	なし	12	24	—
比較例 6	20	なし	16	14	—

【0018】本実施例の水素吸蔵合金粉末は、全て少しの金属間化合物を分散させ、摩砕効果の高い粉碎機として、ボールミル（またはロッドミル）によって擬球状にして、その後スタンプミルによってフレーク状とした。また、充填率は圧粉体空隙率として表示した値で示した。この充填状態は、図3(a)および(b)に示めすように、発明例では空隙率が少なく図3(a)の状態であるが、例えば従来の隙間の大きい状態は図3(b)として示される。さらに、電気自動車用電池としての実用性から、充電：50mA/g×7時間(25℃)としての容量試験を行った結果について図1に示す。図1では、-200meshの水素吸蔵合金粉末0.2gとバインダー(Ni粉)0.8gを乳鉢で混合し(比較例1はバインダー混合なし)、金型成形により面圧5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直径10mmのペレットに成形し、これを2枚の発泡Niで挟んで再プレスしたものにNi箔(リード)を抵抗溶接し評価電極とした。正極には負極容量の10倍以上の焼結式水酸化ニッケルを用いて負極規制とし電解液に6N水酸化カリウムを用いて下記の条件で充放電試験を実施した。

充電 : 50mA/g (MH) × 7h (25℃)

放電 : 50, 300, 600mA/g (25℃)

終止電圧: 両極間電位差 = 1V

図1から、発明例1では、比較例1および2に比較し

て、放電電流の増加につれて放電容量の減少量が小さく、単位重量または単位体積当たりの放電容量が大きいことを示している。なお、表2には、単位: mAh/gで示しているが、発明例は比較例よりも放電容量が大きいことがわかる。水素吸蔵装置として水素吸蔵特性については、水素加圧の活性化処理の後、水素吸蔵量として容積法による圧力組成等温測定法によって、時間との関係を求めた。図2では、-400meshの水素吸蔵合金粉末2400gとバインダー(Ni粉)600gをV型混粉機で混合し(比較例5はバインダー混合なし)、プレートフィン構造をもつ容積約1リットルの円筒型密閉容器に充填し、下記条件で十分活性化処理を行った時の水素充填特性を評価した。

活性化: 真空引き×1h(60℃)→水素加圧10kg/cm<sup>2</sup>G(0℃)の繰り返し(図2のグラフは10サイクル目の結果)

図2に発明例5および比較例5および6について、時間と水素吸蔵量の関係を示す。発明例においては、約5分ではほぼ100%の水素吸蔵量を示すが、比較例では10ないし20分を要している。

【0019】

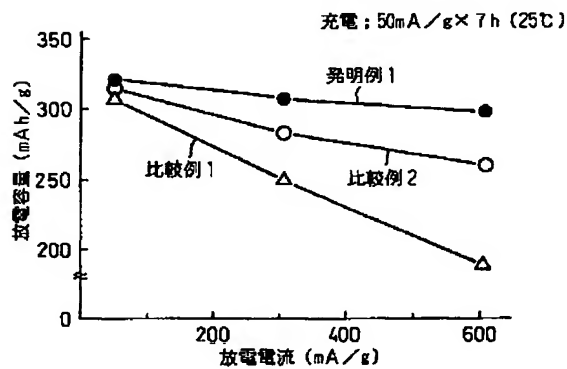
【発明の効果】本発明によればフレーク状の水素吸蔵合金およびその他金属を使用するので、隙間が小さく接触面積が大きいので、熱および電気伝導性を向上させるこ

とができ、水素貯蔵装置および水素吸蔵合金電極として特性が向上し、水素による初期活性化が容易になる。そのため、水素の吸蔵高率化および電池としての放電効率が優れたものが製作可能となる。

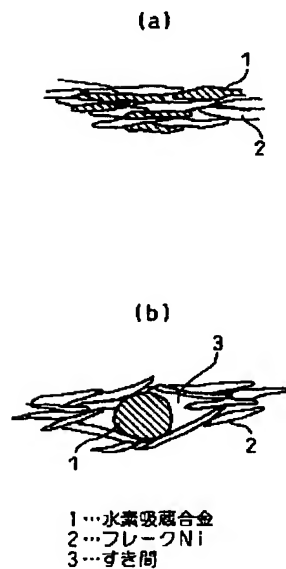
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る放電電流と放電容量との

【図1】



【図3】

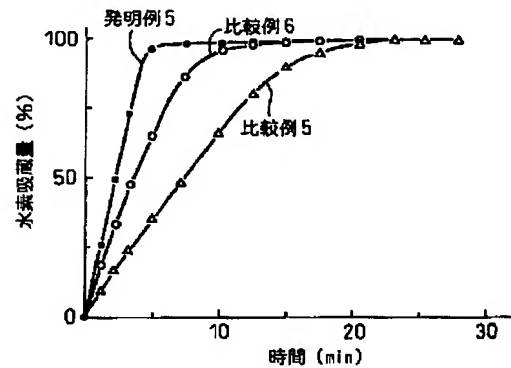


関係を示す図である。

【図2】本発明の実施例に係る水素吸蔵量と時間の関係を示す図である。

【図3】本発明の水素吸蔵合金のフレーク状と通常の形状における充填状況を示す図で、(a)本発明例、(b)比較例である。

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01M 4/24  
4/26  
4/62

識別記号

F I

H01M 4/24  
4/26  
4/62

J  
J  
C